

10/07/0009

JP6-203849-A

THOMSON  
DERWENT

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]  
Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】  
特開平6-203849

(11)[KOKAI NUMBER]  
Unexamined Japanese Patent (1994-203849)  
Heisei 6-203849

(43)【公開日】  
平成6年(1994)7月22日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]  
(1994.7.22)

(54)【発明の名称】  
固体高分子型燃料電池の製造方法

(54)[TITLE of the Invention]  
The manufacturing method of a solid polymer fuel cell

(51)【国際特許分類第5版】  
H01M 8/02  
8821-4K  
4/86 M  
4/88 K  
8/10  
8821-4K

(51)[IPC Int. Cl. 5]  
E H01M 8/02 E 8821-4K  
4/86 M  
4/88 K  
8/10 8821-4K

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 5

[NUMBER OF CLAIMS] 5

【全頁数】 4

[NUMBER OF PAGES] 4

(21)【出願番号】  
特願平4-358059

(21)[APPLICATION NUMBER]  
Japanese Patent Application (1992-358059)  
Heisei 4-358059

(22)【出願日】  
平成4年(1992)12月25日

(22)[DATE OF FILING]  
(1992.12.25)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】  
000220262

[ID CODE]  
000220262

【氏名又は名称】  
東京瓦斯株式会社

[NAME OR APPELLATION]  
K.K., Tokyo Gas

【住所又は居所】  
東京都港区海岸1丁目5番20号

[ADDRESS or DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】  
関務

[NAME OR APPELLATION]  
Seki Tsutomu

【住所又は居所】  
千葉県船橋市飯山満町3丁目1  
922番地59

[ADDRESS or DOMICILE]

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

**【氏名又は名称】**

片桐 光治

**[NAME OR APPELLATION]**

Katagiri Mitsuharu

**(57) 【要約】****(57)[ABSTRACT of the Disclosure]****【目的】**

本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

**[PURPOSE]**

This invention aims at providing the solid polymer fuel cell which has the battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

**【構成】**

本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を撥水化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で濾過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴と

**[CONSTITUTION]**

A method of this invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a suspension.

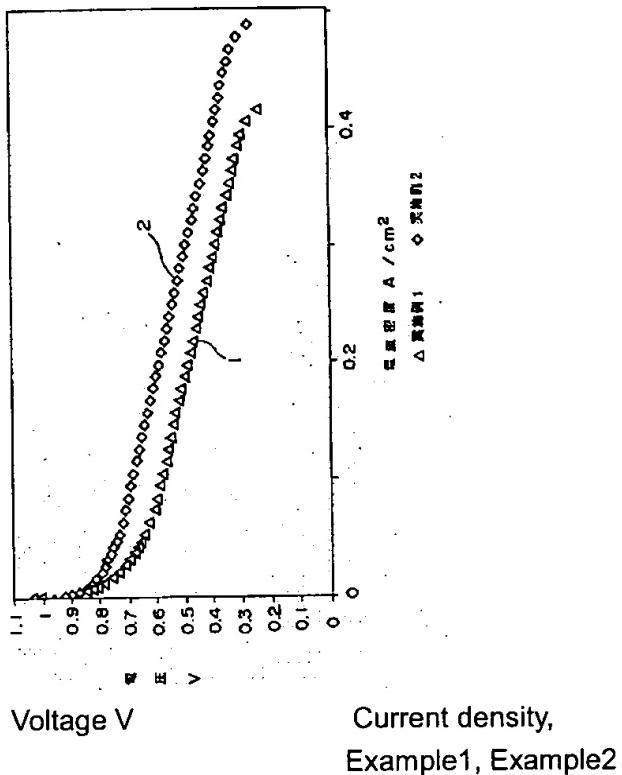
This suspension is deposited on the water-repellent-ization-treated electrode base material.

Subsequently, an electrode sheet is formed by filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, making it disperse preferably, and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed between these two electrode sheets, and the joining \* unification of this electrode sheet and this ion-exchange-resin film

している。

is done.

It is characterized by the above-mentioned.



Voltage V

Current density,  
Example1, Example2

### 【特許請求の範囲】

### [CLAIMS]

#### 【請求項 1】

白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を撥水化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を電極基材で濾過して該懸濁液中の白金

#### [CLAIM 1]

A manufacturing method of the solid polymer fuel cell, in which the catalyst which carries platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution are mixed, and a suspension is formed. This suspension is made to deposit on the water-repellent-ization-treated electrode base material.

担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

Subsequently, an electrode sheet is formed by filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, between these two electrode sheets, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined \* unified.

#### 【請求項2】

該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当たり5～50重量部の範囲にあり、該稀釀溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当たり、100～400重量部の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5～25重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

#### [CLAIM 2]

The amount of the solvent solution of this ion exchange resin is in the range of 5 to 50 weight-parts per 100 weight-parts of this catalyst as an ion exchange resin.  
The amount of this dilution solvent is in the range of 100 to 400 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion exchange resin.  
It is in the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of this slurry.  
The method of Claim 1.

#### 【請求項3】

堆積される懸濁液の量が、白金量としてそれぞれ0.01～4mg/cm<sup>2</sup>の範囲にある請求項1記載の方法。

#### [CLAIM 3]

The amount of the suspension to deposit is the method of Claim 1 in the range of 0.01 to 4 mg/cm<sup>2</sup> as a platinum amount, respectively.

#### 【請求項4】

該濾過が、懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂がなくなるまで繰り返される請求項1記載の方法。

#### [CLAIM 4]

The method of Claim 1 that this filtration is repeated until the platinum supported catalyst and ion exchange resin in a suspension are lost.

## 【請求項 5】

該濾過が、堆積された懸濁液を分散させながら行なわれる請求項 1 記載の方法。

## [CLAIM 5]

The method of Claim 1 that this filtration is performed while distributing the suspension which it deposited.

## 【発明の詳細な説明】

## [DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]

## 【0001】

## [0001]

## 【産業上の利用分野】

本発明は固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

## [INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the manufacturing method of a solid polymer fuel cell.

## 【0002】

## [0002]

## 【従来の技術およびその課題】 [PRIOR ART and PROBLEM]

従来、固体高分子型燃料電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポリ四弗化エチレンとを混合して電極シートを成形し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている（例えば、米国特許第 3 1 3 4 6 9 7 号、同第 3 2 9 7 4 8 4 号、同第 3 4 3 2 3 5 5 号）。しかしながら、上記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能も満足すべき状態にならない。

Conventionally, the method of mixing the electrode catalyst particle and polytetrafluoroethylene which were adjusted beforehand, forming an electrode sheet, and carrying out the thermocompression bonding of this to an ion-exchange-resin film is learned as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell (for example, US Patent 3134697, 3297484, and 3432355).

However, the above-mentioned method has the high conclusion temperature of an electrode sheet, and cannot perform simultaneously a thermocompression bonding with an ion-exchange-resin film, but will be in the state where a battery property should also be satisfied.

## 【0003】

また、固体高分子型燃料電池の製造方法として、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法が知られている（例えば、特公昭58-47471号公報）。しかしながら上記方法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在しあつ微粒子同士が電気的接触を保つことが困難であるという欠点がある。

## [0003]

Moreover, the method of making it precipitate a catalyst particle according to a chemical reduction near the surface in an ion-exchange-resin film is learned as a manufacturing method of a solid polymer fuel cell (for example, Japanese Patent Publication No. 58-47471).

However, as for the above-mentioned method, a catalyst exists as a microparticle as much as possible in an ion exchange resin, there is a fault that it is in other words difficult to disperse high, and to exist and for microparticles to maintain an electric contact.

## 【0004】

電気化学、53, No. 10 (1985)、812～817頁には、酸素極の電極触媒粉末として、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該電極触媒粉末に、NAFION-117(パーカーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、商品名)溶液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状で加え、得られる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜(デュポン社製、固体高分子電解質膜、商品名)に100°C、

## [0004]

In Electrochemical, 53, No. 10(1985), and 812 - 817 pages, as electrode catalyst powder of an oxygen pole, NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid type resin, Du-Pont company, brand name) solution, i.e., mixed-solvent solution of the aliphatic alcohol of NAFION-117 of 5 % of concentration and water, is mixed by the various mix ratio to this electrode catalyst powder using the carbon powder which carried 10% of platinum, after further adding 60% of PTFE by the shape of a water suspension and mulling the mixture obtained, it rolls and considers as the shape of a sheet, the oxygen pole sheet obtained by vacuum-drying is hot-pressed by 100 degrees-Celsius and 210 kg/cm<sup>2</sup> on a NAFION film (Du-Pont company, a solid-polymer-electrolyte film, brand name).

The joining method of the above-mentioned oxygen pole is disclosed, according to this

210 kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスする酸素極の接合方法が開示されており、該方法によれば固体電解質としてのNAFIO-N膜に一体に接合された酸素極にイオン交換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されている。しかしながら、上記方法は、PTFEを使用しているため電池性能が十分でなく、混練・圧延工程を用いるため電極シートの製造工程が複雑である。

#### 【0005】

特開平4-162365号公報には、30重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフイオン(NAFIION)のブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラックを、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラクロロエチレン(PTFE)ディスパージョンと混合し、次いで濾過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられており、20重量%PTFEで撥水化処理した

method, it is reported that a polarization property will improve remarkably if three-dimensional-ization of an electrode process site is attained by mixing an ion exchange resin in the oxygen pole integrally joined to the NAFION film as a solid electrolyte. However, since PTFE is being used for the above-mentioned method, a battery property is not enough, in order to use a kneading \* rolling process, the manufacturing process of an electrode sheet is complicated.

#### [0005]

In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-162365, the carbon black which carried 30weight% of platinum is immersed in the butanol solution of a nafion (NAFIION), subsequently, while making the catalyst microparticle which vacuum-dried and provided the nafion on the surface, the noncatalytically carbon black prepared separately is immersed in the butanol solution of a nafion, subsequently, the noncatalytically microparticle which vacuum-dried and provided the nafion on the surface is made, subsequently, the mixture of two kinds of this microparticle is mixed with a polytetra chloroethylene (PTFE) dispersion, subsequently, filtration drying is carried out, the obtained mixture fine powder, on the carbon paper which it is usually used as a fuel-cell electrode base material, and was water-repellent-ization-treated by PTFE 20weight%, so as that a platinum weight may

カーボンペーパー上に、白金重量が $0.5\text{ mg/cm}^2$ となるように散布し、次いで $130^\circ\text{C}$ で $40\text{ kg/cm}^2$ の加圧下で5秒間プレスして電極を成形し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフィオン117をはさみ、 $160^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ kg/cm}^2$ の加圧下で5秒間プレスして一体化することによる燃料電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となることが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが接着する温度 $360^\circ\text{C}$ 以上での熱処理を行なっていないため電極の成形性に問題がある。

become  $0.5\text{ mg/cm}^2$ , it disperses, subsequently, it presses for 5 seconds under the pressurization of  $40\text{-kg/cm}^2$  by  $130^\circ\text{C}$  degrees-Celsius, and an electrode is formed, the ion-exchange-resin film nafion 117 is sandwiched between these two electrodes, it presses for 5 seconds under the pressurization of  $160^\circ\text{C}$  degrees-Celsius and  $40\text{-kg/cm}^2$ , and the unified.

The method of producing the electrode for fuel cells which is made of the above is disclosed, according to this method, a highly efficient electrode and a low-cost electrode are easily obtained by a small amount of catalyst, it is indicated that creation of the fuel cell of a small high output density can be performed. However, the above-mentioned method has a fault with a very complicated manufacturing process. And since the heat processing more than temperature  $360^\circ\text{C}$  which PTFE concludes is omitted, a problem is in the moldability of an electrode.

## 【0006】

本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

## [0006]

This invention aims at providing the solid polymer fuel cell which has the battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, without using the polytetra chloroethylene in a prior art.

## 【0007】

## [0007]

**[問題を解決するための手段] [MEANS to solve the Problem]**

本発明は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を撥水化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で濾過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

This invention mixes the catalyst which carries platinum to carbon black, and the solvent solution of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte and the solvent for dilution, and forms a suspension.

This suspension is made to deposit on the water-repellent-ization-treated electrode base material.

Subsequently, an electrode sheet is formed by filtering this suspension by the electrode base material by pressurization or attraction, making it disperse preferably, and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, between these two electrode sheets, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and this electrode sheet and this ion-exchange-resin film are joined \* unified.

The solid polymer fuel cell characterized by the above-mentioned is provided.

**[0008]**

本発明において、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒の白金担持量は、通常5～40重量%、好ましくは25～40重量%の範囲にある。

**[0008]**

In this invention, the platinum burden of the catalyst which carries platinum to carbon black is usually in 5 to 40 weight% of a range, preferably it is in 25 to 40 weight% of a range.

**[0009]**

本発明における固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-117(パーカーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、brand name)。

**[0009]**

As an example of the ion exchange resin as a solid polymer electrolyte in this invention, it mentions NAFION-117 (a perfluoro carbon sulfonic acid type resin, Du-Pont company, brand name).

商品名) があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶液としては、NAFION-117のアルコール溶液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげられ、その濃度は、通常0.1～5重量%、好ましくは1～5重量%の範囲にある。

As a solvent solution of this ion exchange resin, it mentions the alcohol solution of NAFION-117, the mixed-solvent solution of an aliphatic alcohol and water, etc., the concentration is usually in 0.1 to 5 weight% of a range, preferably it is in 1 to 5 weight% of a range.

**[0010]**

本発明において使用される稀釀用溶媒は、懸濁液を得るために用いられるものであって、その例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくはi-ブタノールと水との混合溶媒などをあげることができる。

**[0010]**

The solvent for dilution used in this invention is used in order to obtain a suspension, comprised such that as the example, the mixed solvent of an aliphatic alcohol and water, preferably it is the mixed solvent of i-propanol or n-butanol, and water etc. can be mentioned.

**[0011]**

本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒の混合方法としては、混合順序に特に制限はなく、同時に混合してもよく、例え超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混合するのが好ましく、この混合により懸濁液が形成される。

**[0011]**

In this invention, as the mixed method of a platinum supported catalyst, the solvent solution of an ion exchange resin, and the solvent for dilution, there is in particular no limit in mixed order, it may mix simultaneously, for example, mixing uniformly using an ultrasonic homogenizer etc. is desirable, and a suspension is formed by this mixing.

**[0012]**

本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒の混合割合としては、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂とし

**[0012]**

In this invention, as the mixing rate of a platinum supported catalyst, the solvent solution of an ion exchange resin, and the solvent for dilution, the amount of the solvent solution of this ion exchange resin is in the range of 5 to 50



て該触媒 100 重量部当り 5～50 重量部、好ましくは 10～50 重量部の範囲にあり、該稀釀溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液 100 重量部当り、100～400 重量部、好ましくは 350～400 重量部の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として触媒 100 重量部当り 5 重量部未満であっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の点で好ましくなく、50 重量部を超えると触媒粒子の存在しないイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釀用溶媒の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液 100 重量部当り 100 重量部未満では懸濁液を得ることは困難で好ましくなく、400 重量部を超えると後述する濾過に時間がかかりすぎるという点で好ましくない。また、稀釀用溶媒の量は、形成されるスラリーの固形分濃度が 2.5～25 重量%、好ましくは 25～3 重量% の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が 2.5 重量% 未満では後述する濾過に時間がかかりすぎるという問題があり、25 重量% を超えると懸濁液を得ることは困難であって好ましくない。

weight-parts per 100 weight-parts of this catalyst as an ion exchange resin. Preferably it is in the range of 10 to 50 weight-parts. The amount of this dilution solvent is in the range of 100 to 400 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion exchange resin. Preferably it is in the range of 350 to 400 weight-parts. If the amount of the solvent solution of an ion exchange resin is less than 5 weight-parts per 100 weight-parts of catalysts as an ion exchange resin, a resin does not spread round a catalyst particle sufficiently and is not desirable in respect of the film-forming property, if it exceeds 50 weight-parts, the part of the ion-exchange membrane in which a catalyst particle does not exist generates and is not desirable. It is difficult to obtain a suspension, if the amount of the solvent for dilution is less than 100 weight-parts per 100 weight-parts of solvent solutions of this ion-exchange membrane, and it is not desirable, it is not desirable at the point that the filtration which will be later mentioned if it exceeds 400 weight-parts takes time too much. Moreover, the amount of the solvent for dilution is an amount used as the range of 2.5 to 25 weight% of solid-content concentration of the slurry formed. Preferably, it is an amount used as 25 to 3 weight% of a range. There is a problem that the filtration later mentioned if solid-content concentration of this

slurry is less than 2.5 weight% takes time too much.

If it exceeds 25 weight%, it is difficult to obtain a suspension and it is not desirable.

## 【0013】

このようにして形成されたスラリーは、撥水化処理した電極基材上に、白金量として $0.01 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$  の範囲でそれぞれ堆積される。白金量が $0.01 \text{ mg/cm}^2$  未満では触媒の活性点が少なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好ましくなく、 $4 \text{ mg/cm}^2$  を超えると反応層の厚みが大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。次いで堆積された懸濁液を加圧するか、あるいは電極基材に対し、懸濁液と反対側を負圧にして吸引することにより、該懸濁液を、好ましくは超音波ホモジナイザーなどを用いて分散させながら、電極基材で濾過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートが形成される。必要に応じて、懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂がなくなるまで濾過を繰り返して行なう。ここに加圧は、例えば加圧濾過装置により行ない、吸引は例えば吸引濾過装置により行なわれる。

## [0013]

The slurry formed by doing in this way, on the water-repellent-ization-treated electrode base material, it deposits in the range of  $0.01\text{-}4 \text{ mg/cm}^2$  as a platinum amount, respectively. If a platinum amount is under  $0.01 \text{ mg/cm}^2$ , the active site of a catalyst is too few, and since the electric current more than a constant rate cannot be passed, it is not desirable, it is not desirable at the point that the thickness of a reaction layer will become bigger if  $4 \text{ mg/cm}^2$  is exceeded, and a resistance becomes bigger. Subsequently, the suspension which it deposited is pressurized, or an electrode sheet is formed by filtering by the electrode base material and receiving the platinum supported catalyst and ion exchange resin in this suspension in an electrode base material, distributing this suspension using an ultrasonic homogenizer etc. preferably by sucking by carrying out a suspension and a reverse side to a negative pressure to an electrode base material. As required, filtration is repeated and is performed until the platinum supported catalyst and ion exchange resin in a suspension are lost. For example, a pressure filtration apparatus performs pressurization here, attraction is performed by for example, the attraction filtration equipment.

## 【0014】

このようにして、施工された電極中に残存する溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。残存溶媒の蒸発・除去は、例えば80°C真空乾燥によって行なうことができる。

## [0014]

Thus, the solvent which remains in the applied electrode is evaporated \* removed, and an electrode sheet is formed.

For example, 80 degrees-Celsius vacuum drying can perform evaporation \* elimination of a residual solvent.

## 【0015】

次いで、このようにして形成された電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、通常温度140～200°C、圧力25～200 kgf/cm<sup>2</sup>およびプレス時間3～180秒の加圧条件下に行なうことができる。

## [0015]

Subsequently, between two electrode sheets formed by doing in this way, the ion-exchange-resin film as a solid-polymer-electrolyte film is sandwiched and hot-pressed, and an electrode sheet and an ion-exchange-resin film are joined \* unified.

This hot press can be carried out to the pressurization conditions for normal temperature 140-200 degrees-Celsius, pressure 25-200 kgf/cm<sup>2</sup>, and press time 3-180 seconds.

## 【0016】

このようにして形成されたイオン交換樹脂膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入り口および酸素出入り口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得ることができる。

## [0016]

Thus, a collector is stuck by the conventional method on both surfaces of the conjugant of the ion-exchange-resin film and electrode sheet which were formed.

A solid polymer fuel cell can be obtained by further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

## 【0017】

## [0017]

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来技術にお

## [ADVANTAGE of the Invention]

According to this invention, it provides the

けるポリテトラフルオロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能、特に低温においても大きな電流を得ることができる利点を有する固体高分子型燃料電池が提供される。本発明方法によれば、懸濁液の濾過の際、濾液が通過した部分が電極の作動時においては良好な物質移動の通路となり、物質移動が良好で触媒利用率の高い固体高分子型燃料電池用電極が得られる。本発明方法によれば、懸濁液の加圧または吸引による濾過の際、懸濁液を分散させながら行なうことにより、触媒層中の白金担持触媒粒子と固体高分子電解質たるイオン交換樹脂の両者が偏ることなく混合され、白金担持触媒の利用率が向上し、電池の性能をさらに向上させることができる。

battery property excellent in the manufacturing process simplified remarkably, especially the solid polymer fuel cell which has the advantage which can acquire a big electric current even if low temperature, without using the polytetrafluoroethylene in a prior art.

According to the method of this invention, the part which the filtrate passed serves as a passage of favorable mass transfer at the time of the action of an electrode in the case of filtration of a suspension, mass transfer is favorable and the high electrode for solid polymer fuel cells of a catalyst utilization factor is obtained.

According to the method of this invention, it carries out in the case of filtration by pressurization or attraction of a suspension, distributing a suspension.

Thereby, it mixes, without both of the platinum supported-catalyst particle, and the ion exchange resin which is a solid polymer electrolyte in a catalyst layer inclining, the utilization factor of a platinum supported catalyst improves, the property of a battery can further be improved.

### [0018]

### [0018]

#### 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### [EXAMPLES]

In more detail, an Example demonstrates this invention below.

### [0019]

#### 実施例 1

カーボンブラックに 40 重量% 100g of catalysts which carry 40 weight% of

### [0019]

#### Example 1

100g of catalysts which carry 40 weight% of

の白金を担持してなる触媒 1.0 g、5重量%ナフィオン 117 のアルコール溶液 800 g および水とアルコールとの重量比 4 : 1 の混合溶媒 3200 g よりなる混合物を超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合して 固形分濃度 3.5 重量% の懸濁液を形成した。25重量% PTFE 溶液を用いて常法により撥水化処理した、気孔率 75 % で 厚さ 0.4 mm のカーボンペーパー上に懸濁液を白金量が 4 mg / cm<sup>2</sup> となるように堆積させ、200 kPa の差圧の条件下に懸濁液を濾過して懸濁液中の白金担持触媒およびナフィオン 117 をカーボンペーパー内に取り込ませて電極シートを形成した。形成された電極シート 2 枚の間に NAFION 117 膜を挟み、150 °C、200 kgf / cm<sup>2</sup> の加圧下 60 秒間 プレスして電極シートと NAFION-117 膜との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得た。得られた電池の電池性能について、水素流量 0.2 リットル / min、常圧、酸素流量 0.2 リットル / min、常圧で各ガスをおのおの電池の各 platinum to carbon black, and the mixture which is made of 3200g of mixed solvents of the weight ratio 4:1 of 800g of alcohol solutions of the 5-weight% nafion 117, water, and alcohol were uniformly mixed using the ultrasonic homogenizer, and the suspension of 3.5 weight% of solid-content concentration was formed.

A suspension is made to deposit on the carbon paper of thickness 0.4 mm, at 75 % of porosities water-repellent-ization-treated by the conventional method using the PTFE solution 25weight%, so as that a platinum amount may become 4 mg/cm<sup>2</sup>.

The suspension was filtered on the conditions of 200-kPa pressure difference, the platinum supported catalyst and nafion 117 in a suspension were received in the carbon paper, and the electrode sheet was formed.

Between two formed electrode sheets, NAFION117 film is sandwiched, it presses for 60 seconds under the pressurization of 150 degrees-Celsius and 200 kgf/cm<sup>2</sup>, and an electrode sheet and NAFION-117 film are joined \* unified, a collector is stuck by the conventional method on both surfaces of the conjugant of the electrode sheet and NAFION-117 film which were obtained.

The solid polymer fuel cell was obtained by further preparing a hydrogen entrance and exit and an oxygen entrance and exit.

About the battery property of the obtained battery, each gas is respectively introduced into each pole of a battery by the hydrogen rate of flow of 0.2 litre/min, the normal pressure, the oxygen rate of flow of 0.2 litre/min, and the



極に導入し、電池温度を60°C、normal pressure, when the battery temperature was made into 60 degrees-Celsius, hydrogen gasを加湿して発電試験を行なったところ図1のような電流－電圧曲線を得た。

hydrogen gas was humidified and the power generation was examined, an electric-current-voltage curve like FIG. 1 was obtained.

## 【0020】

## 実施例2

堆積された懸濁液を超音波ホモジナイザーで分散させながら濾過する以外、実施例1と同様にして固体高分子型燃料電池を得、それについて実施例1と同様の電池性能テストを行なったところ、図1のような電流－電圧曲線を得た。

## [0020]

## Example 2

A solid polymer fuel cell is obtained like Example 1 except filtering distributing the suspension which it deposited with an ultrasonic homogenizer, when the battery performance test similar to Example 1 was performed about it, an electric-current-voltage curve like FIG. 1 was obtained.

## 【図面の簡単な説明】

## [BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

## 【図1】

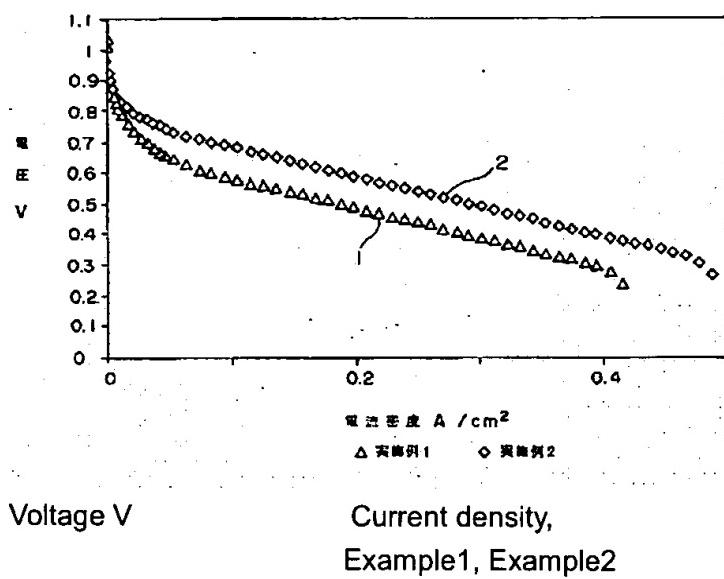
本発明方法の好ましい態様によって得られる電池の性能における電圧と電流密度との関係を示すグラフであり、1は実施例1の結果を示し、2は実施例2の結果を示す。

## [FIG. 1]

It is the graph which shows the relationship of the voltage and current density in the property of a battery obtained by the desirable aspect of a method of this invention. 1 shows the result of Example 1, 2 shows the result of Example 2.

## 【図1】

## [FIG. 1]



Voltage V

Current density,

Example1, Example2

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203849

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 01 M  
8/02  
4/86  
4/88  
8/10

識別記号

E 8821-4K  
M  
K  
8821-4K

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 (全4頁)

(21)出願番号

特願平4-358059

(22)出願日

平成4年(1992)12月25日

(71)出願人

000220262  
東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者

園務 千葉県船橋市飯山溝町3丁目1922番地59

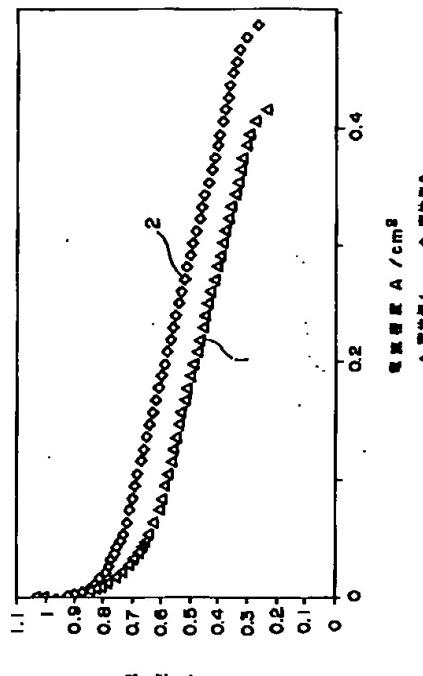
(74)代理人 弁理士 片桐光治

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

【構成】 本発明方法は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を撹拌化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で溝過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を攪拌化処理された電極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を電極基材で渾過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5~50重量部の範囲にあり、該稀釈溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100~400重量部の範囲にあり、該スラリーの固形分濃度が2.5~25重量%の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項3】 堆積される懸濁液の量が、白金量としてそれぞれ0.01~4mg/cm<sup>2</sup>の範囲にある請求項1記載の方法。

【請求項4】 該渾過が、懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂がなくなるまで繰り返される請求項1記載の方法。

【請求項5】 該渾過が、堆積された懸濁液を分散せながら行なわれる請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその課題】従来、固体高分子型燃料電池の製造方法として、予め調整した電極触媒粒子とポリ四フッ化エチレンとを混合して電極シートを形成し、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が知られている（例えば、米国特許第3134697号、同第3297484号、同第3432355号）。しかしながら、上記方法は、電極シートの結着温度が高く、イオン交換樹脂膜との熱圧着を同時に行なうことができず、電池性能も満足すべき状態にない。

【0003】また、固体高分子型燃料電池の製造方法として、イオン交換樹脂膜内の表面近くに触媒粒子を化学的還元により析出させる方法が知られている（例えば、特公昭58-47471号公報）。しかしながら上記方法は、触媒がイオン交換樹脂中にできるだけ微粒子として存在し、換言すれば高分散して存在しかつ微粒子同士が電気的接触を保つことが困難であるという欠点がある。

【0004】電気化学、53、No. 10 (1985)、812~817頁には、酸素極の電極触媒粉末と

して、10%の白金を担持したカーボン粉末を用い、該電極触媒粉末に、NAFION-117（パーカー社製、商品名）溶液、すなわち濃度5%のNAFION-117の脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液を種々の混合比で混合し、さらに60%のPTFEを水懸濁液状で加え、得られる混合物を混練した後、圧延してシート状とし、真空乾燥して得られる酸素極シートをNAFION膜（パーカー社製、固体高分子電解質膜、商品名）に100°C、210kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスする酸素極の接合法が開示されており、該方法によれば固体電解質としてのNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交換樹脂を混入することによって電極反応サイトの三次元化を図ると分極特性が著しく向上することが報告されている。しかしながら、上記方法は、PTFEを使用しているため電池性能が十分でなく、混練・圧延工程を用いるため電極シートの製造工程が複雑である。

【0005】特開平4-162365号公報には、30重量%の白金を担持したカーボンブラックを、ナフィオン（NAFION）のブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した触媒微粒子を作成すると共に、別途用意した無触媒カーボンブラックを、ナフィオンのブタノール溶液に浸漬し、次いで真空乾燥して表面にナフィオンを付与した無触媒微粒子を作成し、次いでこの2種類の微粒子の混合物をポリテトラクロロエチレン（PTFE）ディスパージョンと混合し、次いで渾過乾燥し、得られた混合物微粉体を、燃料電池電極基材として通常用いられており、20重量%PTFEで攪拌化処理したカーボンペーパー上に、白金重量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となるように散布し、次いで130°Cで40kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で5秒間プレスして電極を形成し、該電極2枚の間にイオン交換樹脂膜ナフィオン117をはさみ、160°C、40kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で5秒間プレスして一体化することによる燃料電池用電極の作製法が開示されており、該方法によれば少量の触媒で高性能の電極、低コストの電極が容易に得られ、小型高出力密度の燃料電池の作成が可能となることが記載されている。しかしながら、上記方法は、製造工程が極めて複雑である欠点があり、しかもPTFEが

30 結着する温度360°C以上での熱処理を行なっていないため電極の成形性に問題がある。

【0006】本発明は、従来技術におけるポリテトラクロロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程で、すぐれた電池性能を有する固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

## 【0007】

【問題を解決するための手段】本発明は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釈用溶媒を混合して懸濁液を形成させ、該懸濁液を攪拌化処理された電

極基材上に堆積させ、次いで加圧または吸引により該懸濁液を、好ましくは分散させながら、電極基材で沪過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートを形成し、該電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟み、ホットプレスして該電極シートと該イオン交換樹脂膜とを接合・一体化することを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0008】本発明において、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒の白金担持量は、通常5～40重量%、好ましくは25～40重量%の範囲にある。

【0009】本発明における固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の例として、例えばNAFION-117(パーカーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、デュポン社製、商品名)があげられる。該イオン交換樹脂の溶媒溶液としては、NAFION-117のアルコール溶液、脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液などがあげられ、その濃度は、通常0.1～5重量%、好ましくは1～5重量%の範囲にある。

【0010】本発明において使用される稀釀用溶媒は、懸濁液を得るために用いられるものであって、その例として、脂肪族アルコールと水との混合溶媒、好ましくはi-ブロバノールあるいはn-ブタノールと水との混合溶媒などをあげることができる。

【0011】本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒の混合方法としては、混合順序特に制限はなく、同時に混合してもよく、例えば超音波ホモジナイザーなどを用いて均一に混合するのが好ましく、この混合により懸濁液が形成される。

【0012】本発明において、白金担持触媒、イオン交換樹脂の溶媒溶液および稀釀用溶媒の混合割合としては、該イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として該触媒100重量部当り5～50重量部、好ましくは10～50重量部の範囲にあり、該稀釀溶媒の量が、該イオン交換樹脂の溶媒溶液100重量部当り、100～400重量部、好ましくは350～400重量部の範囲にある。イオン交換樹脂の溶媒溶液の量が、イオン交換樹脂として触媒100重量部当り5重量部未満であっては樹脂が触媒粒子に充分に行きわたらず成膜性の点で好ましくなく、50重量部を超えると触媒粒子の存在しないイオン交換膜の部分が生じ好ましくない。稀釀用溶媒の量が、該イオン交換膜の溶媒溶液100重量部当り100重量部未満では懸濁液を得ることは困難で好ましくなく、400重量部を超えると後述する沪過に時間がかかりすぎるという点で好ましくない。また、稀釀用溶媒の量は、形成されるスラリーの固形分濃度が2.5～25重量%、好ましくは25～3重量%の範囲となる量であり、該スラリーの固形分濃度が2.5重量%未

満では後述する沪過に時間がかかりすぎるという問題があり、25重量%を超えると懸濁液を得ることは困難であって好ましくない。

【0013】このようにして形成されたスラリーは、撓水化処理した電極基材上に、白金量として0.01～4mg/cm<sup>2</sup>の範囲でそれぞれ堆積される。白金量が0.01mg/cm<sup>2</sup>未満では触媒の活性点が少なすぎて一定量以上の電流を流すことができないので好ましくなく、4mg/cm<sup>2</sup>を超えると反応層の厚みが大きくなり抵抗が大きくなる点で好ましくない。次いで堆積された懸濁液を加圧するか、あるいは電極基材に対し、懸濁液と反対側を負圧にして吸引することにより、該懸濁液を、好ましくは超音波ホモジナイザーなどを用いて分散させながら、電極基材で沪過して該懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂を電極基材内に取り込ませることにより電極シートが形成される。必要に応じて、懸濁液中の白金担持触媒およびイオン交換樹脂がなくなるまで沪過を繰り返して行なう。ここに加圧は、例えば加圧沪過装置により行ない、吸引は例えば吸引沪過装置により行なわれる。

【0014】このようにして、施工された電極中に残存する溶媒を蒸発・除去して電極シートが形成される。残存溶媒の蒸発・除去は、例えば80℃真空乾燥によって行なうことができる。

【0015】次いで、このようにして形成された電極シート2枚の間に固体高分子電解質膜としてのイオン交換樹脂膜を挟んでホットプレスして電極シートとイオン交換樹脂膜とを接合・一体化する。このホットプレスは、通常温度140～200℃、圧力25～200kgf/cm<sup>2</sup>およびプレス時間3～180秒の加圧条件下に行なうことができる。

【0016】このようにして形成されたイオン交換樹脂膜と電極シートとの接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得ることができる。

### 【0017】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術におけるポリテトラフルオロエチレンを用いることなく、著しく簡略化された製造工程ですぐれた電池性能、特に低温においても大きな電流を得ることができる利点を有する固体高分子型燃料電池が提供される。本発明方法によれば、懸濁液の沪過の際、沪液が通過した部分が電極の作動時ににおいては良好な物質移動の通路となり、物質移動が良好で触媒利用率の高い固体高分子型燃料電池用電極が得られる。本発明方法によれば、懸濁液の加圧または吸引による沪過の際、懸濁液を分散させながら行なうことにより、触媒層中の白金担持触媒粒子と固体高分子電解質たるイオン交換樹脂の両者が偏ることなく混合され、白金担持触媒の利用率が向上し、電池の性能をさらに向上さ

せることができる。

【0018】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】実施例1

カーボンブラックに40重量%の白金を担持してなる触媒100g、5重量%ナフィオン117のアルコール溶液800gおよび水とアルコールとの重量比4:1の混合溶媒3200gよりなる混合物を超音波ホモジナイザーを用いて均一に混合して固体分濃度3.5重量%の懸濁液を形成した。25重量%PTFE溶液を用いて常法により撓水化処理した、気孔率75%で厚さ0.4mmのカーボンペーパー上に懸濁液を白金量が4mg/cm<sup>2</sup>となるように堆積させ、200kPaの差圧の条件下に懸濁液を沪過して懸濁液中の白金担持触媒およびナフィオン117をカーボンペーパー内に取り込ませて電極シートを形成した。形成された電極シート2枚の間にNAFION117膜を挟み、150°C、200kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下60秒間プレスして電極シートとNAFION-117膜とを接合・一体化し、得られた電極シート

ートとNAFION-117膜との接合体の両面に、常法により集電体を密着させ、さらに水素出入口および酸素出入口を設けることにより固体高分子型燃料電池を得た。得られた電池の電池性能について、水素流量0.2リットル/min、常圧、酸素流量0.2リットル/min、常圧で各ガスをおのおの電池の各極に導入し、電池温度を60°C、水素ガスを加湿して発電試験を行なったところ図1のような電流-電圧曲線を得た。

【0020】実施例2

堆積された懸濁液を超音波ホモジナイザーで分散させながら沪過する以外、実施例1と同様にして固体高分子型燃料電池を得、それについて実施例1と同様の電池性能テストを行なったところ、図1のような電流-電圧曲線を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の好ましい態様によって得られる電池の性能における電圧と電流密度との関係を示すグラフであり、1は実施例1の結果を示し、2は実施例2の結果を示す。

【図1】

